

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS ✓
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 62 662 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
B 01 J 23/89
C 01 B 3/32
H 01 M 8/06

⑳ Aktenzeichen: 100 62 662.9
㉔ Anmeldetag: 15. 12. 2000
㉕ Offenlegungstag: 5. 7. 2001

DE 100 62 662 A 1

③① Unionspriorität:

11 356674 15. 12. 1999 JP
00 368625 04. 12. 2000 JP

㉗ Anmelder:

Nissan Motor Co., Ltd., Yokohama, Kanagawa, JP

㉘ Vertreter:

Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser,
80538 München

㉚ Erfinder:

Haga, Fumihito, Yokosuka, Kanagawa, JP; Kaneko,
Hiroaki, Yokohama, Kanagawa, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Methanolreformierungskatalysator

⑤⑤ Ein Methanolreformierungskatalysator, der durch Reformieren von Methanol in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserdampf ein Wasserstoff enthaltendes reformiertes Gas erzeugt, umfasst eine katalytische Komponente I, die Cu-Oxid und Zn-Oxid enthält und eine katalytische Komponente II, die ein Metalloxid und einen Vertreter aus der Gruppe Pt und Pd enthält. Außerdem umfasst ein weiterer Methanolreformierungskatalysator eine katalytische Komponente I, die Cu-Oxid und Zn-Oxid enthält, eine katalytische Komponente IIA, die ein erstes Metalloxid und ein Edelmetall enthält und eine katalytische Komponente IIB, die ein zweites Metalloxid und einen Vertreter aus der Gruppe Pt und Pd enthält. Das zweite Metalloxid bildet leichter eine Legierung als das erste Metalloxid. Das autothermische Reformierungs-Verfahren kann unter Verwendung dieser Katalysatoren bei der Methanol-Reformierungsreaktion stabil beschleunigt werden. Außerdem werden ein Reformier-, eine Reformierungsvorrichtung und ein Brennstoffzellen-System, in denen diese Methanol-Katalysatoren verwendet werden, zur Verfügung gestellt. Da eine Erhitzungs-Vorrichtung oder Reduktions-Vorrichtung in diesen Apparaturen und dgl. weggelassen werden können, werden diese Apparaturen und dgl. klein und diese Apparaturen und dgl. eignen sich somit für den Einbau in einen mobilen Körper.

DE 100 62 662 A 1

Beschreibung

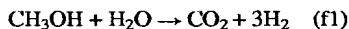
Hintergrund der Erfindung

1. Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Katalysator, der bei einer Reaktion zur Herstellung von Wasserstoffgas durch Reformieren eines Wasserstoff enthaltenden Gases wie Methanol und dgl. verwendet wird. Sie bezieht sich insbesondere auf einen Katalysator, für eine Methanolgas-Reformierungsreaktion zur Erzeugung eines Wasserstoff enthaltenden Gases, das geeignet ist als Brenngas (Treibgas), das einer Brennstoffzelle zugeführt wird, wie sie in einer Energiequelle eines beweglichen Körpers und dgl. verwendet wird.

2. Beschreibung des verwandten Standes der Technik

Die Brennstoffzelle ist eine Vorrichtung, welche die chemische Energie eines Brennstoffs direkt in elektrische Energie umwandelt und mit der ein hoher Energie-Umwandlungsgrad erzielt werden kann. In der Brennstoffzelle wird als Hauptbrennstoff Wasserstoff verwendet, es kann aber auch ein Treibgas (reformiertes Gas), das Wasserstoff und Kohlendioxid neben dem Wasserstoff enthält, in der Brennstoffzelle, beispielsweise in einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle, einer Phosphorsäure-Brennstoffzelle, einer geschmolzenen Carbonat-Brennstoffzelle und dgl., verwendet werden. Aus diesem Grund ist in einem Brennstoffzellen-System, das diese Brennstoffzellen aufweist, eine Reformierungsvorrichtung vorgesehen, die den Brennstoff (Wasserstoff enthaltenden Brennstoff) reformiert unter Bildung eines reformierten Gases, das Wasserstoff enthält. In einer Reformierungsvorrichtung des Standes der Technik wird eine Reformierungsreaktion zum Reformieren eines Methanolgases unter Verwendung von Wasserdampf zur Erzeugung von Wasserstoff, d. h. eine Wasserdampf-Reformierungsreaktion, ausgedrückt durch die folgende Gleichung (f1), durchgeführt:



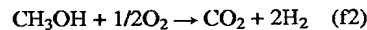
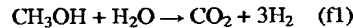
Da die Wasserdampf-Reformierungsreaktion (f1) eine endotherme Reaktion ist, wird der Reformierungsvorrichtung Wärme zugeführt durch Vorsehen eines Brenners, einer Heizeinrichtung oder dgl., und auf diese Weise wird die für den Start und die Aufrechterhaltung der Reformierungsreaktion erforderliche Wärmemenge zugeführt.

Als Reformierungskatalysator zur Förderung der oben genannten Reformierungsreaktion wird der in der offengelegten japanischen Patentpublikation Hei 5-261 288 (publiziert 1993) beschriebene Katalysator auf Kupfer-Zink (Cu-Zn)-Basis verwendet. Dieser Katalysator auf Cu-Zn-Basis weist eine hohe Reaktionsselektivität in der Wasserdampf-Reformierungsreaktion auf, die Kupfer-Komponente, die als reaktionsaktive Species dient, ist jedoch Kupferoxid in seinem ursprünglichen Zustand und deshalb muss vor der Verwendung ein Reduktions-Verfahren bei 250 bis 300°C durchgeführt werden. Dieses Reduktions-Verfahren kann in der Reformierungsvorrichtung durchgeführt werden, ansonsten kann die Reduktions-Vorrichtung zur Durchführung des Reduktions-Verfahrens unter Verwendung des Wasserstoffs auch getrennt vorgesehen sein.

Zusammenfassung der Erfindung

Ein Brennstoffzellen-System, das in ein Fahrzeug einge-

baut wird, muss der Forderung nach Kompaktheit und guten Start-Eigenschaften genügen. In den letzten Jahren wird angenommen, dass die Methanol-Reformierung, in der das autothermische Reformierungsverfahren angewendet wird, das auf zwei Reaktionen basiert, die durch die folgenden Gleichungen (f1), (f2) ausgedrückt werden, dieser Forderung genügt:



In diesem autothermischen Reformierungsverfahren läuft die partielle Oxidationsreaktion (f2) als exotherme Reaktion gleichzeitig mit der Wasserdampf-Reformierungsreaktion (f1) als endotherme Reaktion oder vor dieser ab. Die durch die partielle Oxidationsreaktion (f2) erzeugte Wärme wird somit als die Wärme genutzt, die zum Starten und Aufrechterhalten der Wasserdampf-Reformierungsreaktion (f1) erforderlich ist. Infolgedessen besteht keine Notwendigkeit, an der Reformierungsvorrichtung eine Heizeinrichtung oder einen Brenner vorzusehen und dadurch kann eine Verkleinerung der Vorrichtung erzielt werden.

Bei diesem autothermischen Reformierungsverfahren wird die Reformierungsreaktion durchgeführt, indem man Luft oder Sauerstoff dem Brennstoff und dem Wasser zugeführt. Der verwendete Katalysator muss daher gegen eine oxidierende Atmosphäre beständig sein. Der in dem Stand der Technik verwendete Katalysator auf Cu-Zn-Basis weist eine hohe Selektivität in der Wasserdampf-Reformierungsreaktion auf, ein solcher Katalysator auf Cu-Zn-Basis ist dennoch nicht geeignet für das autothermische Reformierungsverfahren in einer Sauerstoff-Atmosphäre wegen der Abnahme der katalytischen Aktivität als Folge der Oxidation und des thermischen Abbaus aufgrund der lokal erzeugten exothermen Reaktion.

Ein Edelmetall-Katalysator, in dem Platin oder Palladium verwendet wird, wie er in den offengelegten japanischen Patentpublikationen Sho-58-174 237 und Sho 58-177 153 (publiziert 1983) beschrieben ist, und ein Katalysator auf Metallbasis, in dem Nickel oder Kobalt verwendet wird, wie er in den offengelegten japanischen Patentpublikationen Sho-50-49204 (publiziert 1975) und Sho 51-68 488 (publiziert 1976) beschrieben ist, weisen die gewünschte Oxidationsbeständigkeit auf. Diese Katalysatoren fördern jedoch hauptsächlich die Methanol-Zersetzungsreaktion, ausgedrückt durch die nachstehende Gleichung (f3), und erzeugen somit zusammen mit dem Wasserstoff eine große Menge Kohlenmonoxid (CO), das für den Betrieb der Brennstoffzelle schädlich ist:



Es ist daher nicht bevorzugt, den oben genannten Edelmetall-Katalysator und den oben genannten Metall-Katalysator in der Brennstoff-Reformierungsreaktion für eine Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle, in der die CO-Konzentration auf weniger als einige 10 ppm herabgesetzt werden muss, und in der Phosphorsäure-Brennstoffzelle, in der die CO-Konzentration auf weniger als 1% herabgesetzt werden muss, zu verwenden.

Wie vorstehend beschrieben, muss bei der Wasserdampf-Reformierungsreaktion, in der ein Katalysator auf Cu-Zn-Basis verwendet wird, die zum Ablaufen der Reformierungsreaktion benötigte Wärmemenge dem Reaktor von außen zugeführt werden, und einer Verminderung der Größe desselben ist daher schwierig. Da für den Katalysator auf Cu-Zn-Basis außerdem ein Reduktions-Verfahren mit Was-

serstoff vor seiner Verwendung erforderlich ist, treten Probleme auf im Hinblick auf die Produktivität, die Sicherheit und die Kompaktheit.

Das autothermische Reformierungsverfahren, bei dem die Wasserdampf-Reformierungsreaktion (f1) und die partielle Oxidationsreaktion (f2) von Methanol gemeinsam angewendet wird, ist zwar vielversprechend, der Katalysator auf Cu-Zn-Basis wird jedoch abgebaut. Wenn dagegen der Katalysator auf Basis eines Edelmetalls, der die gewünschte Haltbarkeit besitzt, verwendet wird, entsteht das Problem, dass die Kohlenmonoxid (CO)-Konzentration ansteigt.

Mit der vorliegenden Erfindung ist es gelungen, diese Mängel zu beseitigen und ein Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, einen kompakten Methanolreformierungskatalysator zu finden, der eine ausgezeichnete Haltbarkeit aufweist und im allgemeinen in einem autothermischen Reformierungsverfahren eine geringe Menge CO erzeugt und ein hohes katalytisches Leistungsvermögen aufweist.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Methanol-Reformierungsverfahren, einen Reformier, eine Reformierungsvorrichtung und ein Brennstoffzellen-System, in denen dieser Methanolreformierungskatalysator verwendet wird, anzugeben.

Um die oben genannten Ziele zu erreichen, soll gemäß einem ersten Aspekt des erfindungsgemäßen Methanolreformierungskatalysators dieser eine katalytische Komponente I, die Cu-Oxid und Zn-Oxid enthält, und eine katalytische Komponente II, die ein Metalloxid und einen Vertreter aus der Gruppe Platin (Pt) und Palladium (Pd) enthält, umfassen.

Gemäß dem ersten Aspekt des erfindungsgemäßen Methanolreformierungskatalysators können die jeweiligen Merkmale der katalytischen Komponente I als Katalysator auf Cu-Zn-Basis und der katalytischen Komponente II als Edelmetall-Katalysator während des Fortschreitens des autothermischen Reformierungsverfahrens unter Verwendung eines gemischten Gases aus Methanol, Sauerstoff und Wasserdampf wechselseitig erfüllt sein. Das heißt, zuerst tritt eine partielle Oxidationsreaktion unter Erzeugung von Wärme durch die katalytische Komponente II auf, wobei das reduzierende Gas, das Kohlenmonoxid enthält, entsteht. Da dieses reduzierende Gas die katalytische Komponente I reduziert, nicht nur um die katalytische Funktion zu induzieren, sondern den reduzierten Zustand auch aufrechtzuerhalten, kann es den Abbau der katalytischen Aktivität der katalytischen Komponente I als Folge der Oxidation verhindern. Da die durch die partielle Oxidationsreaktion gebildete Wärme die katalytische Komponente I aktiviert und dann die aktivierte katalytische Komponente I die Reaktion zur Umwandlung des Kohlenmonoxids in Kohlendioxid beschleunigt, kann außerdem die Kohlenmonoxid-Konzentration herabgesetzt werden. Außerdem können die katalytische Komponente I und die katalytische Komponente II nach der Aktivierung die partielle Oxidationsreaktion und die Wasserdampf-Reformierungsreaktion beschleunigen.

Wenn der erfindungsgemäße Methanolreformierungskatalysator verwendet wird, ist es daher möglich, eine Erhitzungs-Vorrichtung für die Wasserdampf-Reaktion und eine Reduktions-Vorrichtung für die Verwendung eines Katalysators auf Cu-Zn-Basis wegzulassen. Außerdem kann die CO-Konzentration in dem reformierten Gas herabgesetzt werden und das autothermische Reformierungsverfahren kann über einen langen Zeitraum hinweg stabil beschleunigt werden.

Gemäß einem zweiten Aspekt umfasst der erfindungsgemäße Methanolreformierungskatalysator eine katalytische Komponente I, die Cu-Oxid und Zn-Oxid enthält, eine katalytische Komponente IIA, die ein erstes Metalloxid und ein

Edelmetall enthält, und eine katalytische Komponente IIB, die ein zweites Metalloxid und einen Vertreter aus der Gruppe Pt und Pd enthält, wobei das zweite Metalloxid leichter eine Legierung bildet als das erste Metalloxid.

Gemäß dem zweiten Aspekt des erfindungsgemäßen Methanolreformierungskatalysators kann der Gesamtkatalysator zusätzlich zu dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung innerhalb eines kürzeren Zeitraums erhitzt und damit aktiviert werden, da eine katalytische Komponente IIA, die hauptsächlich die Verbrennungsreaktion beschleunigt, und eine katalytische Komponente IIB, die hauptsächlich die Wasserdampf-Reaktion und die partielle Oxidationsreaktion durch die Legierungsbildung beschleunigt, vorgesehen sind. Dadurch kann eine Verkürzung der Startzeit der Methanol-Reformierungsreaktion erzielt werden.

Ein Merkmal des erfindungsgemäßen Methanol-Reformierungsverfahrens besteht darin, dass in dem Methanol-Reformierungsverfahren ein Methanolreformierungskatalysator mit dem oben genannten Merkmal verwendet wird und dass es die Stufen umfasst:

Durchführung einer Methanol-Reformierungsreaktion durch Inkontaktbringen eines gemischten Gases, das Methanol, Wasserdampf und Sauerstoff enthält, mit der katalytischen Komponente II und

Durchführen der Methanol-Reformierungsreaktion durch Inkontaktbringen des in der obigen Stufe reformierten Gases und des gemischten Gases mit der katalytischen Komponente I.

Bei dem oben genannten Methanol-Reformierungsverfahren kann die Methanol-Reformierungsreaktion glatter ablaufen, da die partielle Oxidationsreaktion unter Wärmebildung vor der Wasserdampf-Reaktion durchgeführt werden kann.

Ein erfindungsgemäßer Methanol-Reformer umfasst eine Einlassöffnung für ein Gas, einen Reaktor-Behälter, der den oben genannten erfindungsgemäßen Methanolreformierungskatalysator enthält zur Einleitung einer Reformierungsreaktion eines Gases, das durch die Einlassöffnung für das Gas zugeführt wird, und eine Auslassöffnung für das Gas, das in dem Reaktor-Behälter reformiert worden ist.

Eine erfindungsgemäße Methanol-Reformierungsvorrichtung umfasst eine Methanolvorratsquelle, eine Sauerstoffvorratsquelle, eine Wasserdampfvorratsquelle, den oben genannten erfindungsgemäßen Methanol-Reformer und Rohrleitungen zur Einführung von Methanol, Sauerstoff und Wasserdampf, die aus den jeweiligen Vorratsquellen zugeführt werden, in den Methanol-Reformer.

Da bei dem erfindungsgemäßen Methanol-Reformer und der erfindungsgemäßen Methanol-Reformierungsvorrichtung eine äußere Heizeinrichtung, wie z. B. ein Brenner und dgl., und eine Katalysator-Reduktionsvorrichtung weggelassen werden können, können der Reformier und die Reformierungsvorrichtung verkleinert werden.

Außerdem umfasst ein erfindungsgemäßes Brennstoffzellen-System die erfindungsgemäße Methanol-Reformierungsvorrichtung, eine Brennstoffzelle, eine Rohrleitung zur Einführung eines durch die Methanol-Reformierungsvorrichtung reformierten Gases in die Brennstoffzelle und eine Rohrleitung zur Einführung eines Sauerstoff enthaltenden Gases in die Brennstoffzelle.

Bei dem erfindungsgemäßen Brennstoffzellen-System ist es möglich, die Größe des Gesamt-Systems zu verringern, da eine Reformierungsvorrichtung verwendet wird, die den oben genannten erfindungsgemäßen Methanolreformierungskatalysator enthält. Das erfindungsgemäße Brennstoffzellen-System eignet sich daher als Brennstoffzellen-System, das eine begrenzte Größe der Apparatur aufweist und somit in einen beweglichen Körper, beispielsweise ein Fahr-

zeug, ein Schiff und dgl., eingebaut werden kann.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Fig. 1A bis 1C stellen Ansichten dar, die den Reaktionsmechanismus eines Methanolreformierungskatalysators gemäß einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigen;

Fig. 2A bis 2C stellen Ansichten dar, die den Reaktionsmechanismus eines anderen Methanolreformierungskatalysators gemäß der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigen;

Fig. 3A und 3B stellen schematische Schnittansichten dar, die jeweils ein Beispiel für den Aufbau eines Methanolreformierungskatalysators gemäß einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigen;

Fig. 4A stellt eine perspektivische Ansicht dar, die den Methanolreformierungskatalysator gemäß der ersten oder zweiten Ausführungsform zeigt, bei dem eine Katalysatorschicht in Form eines Überzugs auf die jeweiligen Innenwände eines monolithischen Substrats aufgebracht ist;

Fig. 4B stellt eine vergrößerte Schnittansicht dar, die eine Zelle des in Fig. 4A dargestellten monolithischen Substrats zeigt;

Fig. 5 stellt eine perspektivische Ansicht dar, die einen Reformier zeigt, der den Methanolreformierungskatalysator gemäß der ersten oder zweiten Ausführungsform der Erfindung zeigt;

Fig. 6 stellt eine Ansicht dar, die ein Beispiel für den Aufbau eines Brennstoffzellen-Systems zeigt, in dem der in Fig. 5 dargestellte Reformier verwendet wird; und

Fig. 7 und 8 zeigen Tabellen 1 und 2, in denen die Herstellungsbedingungen und die katalytischen Eigenschaften des Methanolreformierungskatalysators in den Beispielen und in den Vergleichsbeispielen angegeben sind.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

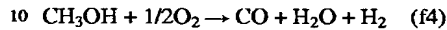
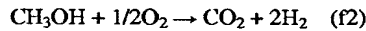
Erste Ausführungsform

Ein Methanolreformierungskatalysator gemäß einer ersten Ausführungsform fördert die Reaktion, die ein Treibstoffgas reformiert, das Methanol enthält, unter Verwendung von Wasserdampf und Sauerstoff, wobei ein Wasserstoff enthaltendes reformiertes Gas gebildet wird, d. h. das so genannte autothermische Reformierungsverfahren. Als Treibstoffgas kann jedes beliebige Gas verwendet werden, sofern es Methanol enthält. Das Treibstoffgas kann aber auch andere Komponenten neben Methanol, insbesondere einen Kohlenwasserstoff wie Methan, Propan und dgl. und andere Wasserstoff enthaltende Treibstoffe enthalten. Ein Sauerstoff enthaltendes Gas wie beispielsweise Luft kann als Sauerstoff verwendet werden.

Der Methanolreformierungskatalysator gemäß der ersten Ausführungsform umfasst eine katalytische Komponente I, die Cu-Oxid und Zn-Oxid enthält, und eine katalytische Komponente II, die das Metalloxid und einen Vertreter aus der Gruppe Pt und Pd enthält. Als Metalloxid in der katalytischen Komponente II können genannt werden Aluminiumoxid (Al_2O_3), Ceroxid (CeO_2), Zirkoniumdioxid (ZrO_2), Siliciumdioxid (SiO_2), Titandioxid (TiO_2), Magnesiumoxid (MgO), Zinkoxid (ZnO), Galliumoxid (Ga_2O_3) und Indiumoxid (In_2O_3) oder Mischungen davon.

Ogleich, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt ist, eine Kombination aus dem Edelmetall und dem Metalloxid, das eine Legierung bilden kann, als katalytische Komponente II bevorzugt ist, ist eine Kombination von Pd und ZnO besonders bevorzugt.

Die katalytische Komponente II kommt zum Zeitpunkt des Starts des autothermischen Reformierungsverfahrens mit einem gemischten Gas in Kontakt, welches das Methanol und den Sauerstoff enthält, und sie fördert die partielle Oxidationsreaktion, ausgedrückt durch die folgende Gleichung (f2) oder (f4):



Bei dieser partiellen Oxidationsreaktion entsteht Wärme für die Wasserdampf-Reformierungsreaktion und außerdem werden Wasserstoff (H_2) und Kohlenmonoxid (CO) der katalytischen Komponente I zugeführt, um die Reduktion und die Legierungsbildung der katalytischen Komponente II zu beschleunigen und somit die Wasserdampf-Reformierungsreaktion zu induzieren. Gleichzeitig induziert die reduzierte katalytische Komponente I den Elementarprozess der Wasserdampf-Zersetzungsreaktion und der Wassergas-Verschiebungsreaktion.

Es ist wünschenswert, dass im Hinblick auf die oben genannte Funktion der katalytischen Komponente I die katalytische Komponente II vor der katalytischen Komponente I mit dem oben genannten gemischten Gas in Kontakt gebracht werden sollte oder vor der katalytischen Komponente I aktiviert werden sollte, selbst wenn die katalytische Komponente II nahezu gleichzeitig mit oder später als die katalytische Komponente II mit dem oben genannten gemischten Gas in Kontakt gebracht wird.

Es ist daher bevorzugt, dass eine Struktur, in der ein erster Katalysatoranteil, der hauptsächlich die katalytische Komponente I enthält, mit einem zweiten Katalysatoranteil, der hauptsächlich die katalytische Komponente II enthält, bedeckt ist, verwendet werden sollte. Es kann aber auch eine Struktur verwendet werden, die einen gemischten Katalysatorabschnitt aufweist, in dem die katalytische Komponente I und die katalytische Komponente II dispergiert und gemischt sind. Im übrigen kann auf einem einzelnen Katalysator der erste Katalysatoranteil, der hauptsächlich die katalytische Komponente I enthält, auf der stromabwärts gelegenen Seite des gemischten Gases angeordnet sein und der zweite Katalysatoranteil, der hauptsächlich die katalytische Komponente II enthält, kann auf der stromaufwärts gelegenen Seite des gemischten Gases angeordnet sein. In diesem Fall ist es bevorzugt, dass beide Katalysatoranteile benachbart zueinander angeordnet sind.

Als erfindungsgemäßer Methanolreformierungskatalysator kann ein kornförmiger oder pelletförmiger Katalysator verwendet werden. Es ist bevorzugt, dass diese Katalysator-komponenten in Form eines Überzugs auf ein monolithisches keramisches oder metallisches Substrat aufgebracht sind, um den Reaktions-Wirkungsgrad zu verbessern. In diesem Fall ist es bevorzugt, dass diese mit den katalytischen Komponenten imprägnierten Träger, die ein Material mit einer großen spezifischen Oberfläche wie Aluminiumoxid, Siliciumdioxid oder dgl. aufweisen, welche die Reaktions-Oberfläche vergrößern, in Form einer Schicht auf das monolithische Substrat aufgebracht sind. Als monolithisches Substrat kann vorzugsweise ein bienenwabenartiges monolithisches Substrat verwendet werden.

Der Methanolreformierungskatalysator der ersten Ausführungsform enthält die katalytische Komponente I und die katalytische Komponente II als wesentliche Komponenten. Das Mischungsverhältnis zwischen ihnen unterliegt jedoch keinen speziellen Beschränkungen und es kann in geeigneter Weise geändert werden auf der Basis der Reaktionsbedingungen, des Wasserstoff-Gehaltes des resultierenden re-

formierten Gases und dgl. Als repräsentatives Mischungs-Gewichtsverhältnis beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen der katalytischen Komponente I und der katalytischen Komponente II 100 : 20 bis 200.

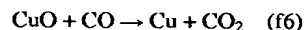
Es ist bevorzugt, dass dann, wenn ein monolithisches Substrat verwendet wird, alle katalytischen Komponenten der katalytischen Komponente I und der katalytischen Komponente II auf einen Wert von nahezu 100 bis 400 g/l eingestellt werden sollten. Das Methanol-Reformierungsverfahren gemäß der ersten Ausführungsform der Erfindung ist ein Verfahren, bei der der oben genannte erfindungsgemäße Methanolreformierungskatalysator verwendet wird. Zur Verbesserung der wirksamen Ausnutzung der Wärmemenge und der Haltbarkeit des Katalysators wird die katalytische Komponente II vor der katalytischen Komponente I mit dem oben genannten gemischten Gas in Kontakt gebracht, was erzielt werden kann durch Verwendung einer Struktur, in der der erste Katalysatoranteil, der hauptsächlich die katalytische Komponente I enthält, bedeckt ist mit dem zweiten Katalysatoranteil, der hauptsächlich die katalytische Komponente II enthält.

Der Reaktionsmechanismus des Methanolreformierungskatalysators gemäß der ersten Ausführungsform der Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen näher erläutert.

Die Fig. 1A bis 1C zeigen ein Beispiel für den Reformierungsmechanismus des Methanolreformierungskatalysators gemäß der ersten Ausführungsform der Erfindung. Der Methanolreformierungskatalysator enthält eine Mischung von Kupferoxid und Zinkoxid (CuO/ZnO) als katalytische Komponente I und eine Mischung von Platin und Zirkoniumdioxid (Pt/ZrO₂) als katalytische Komponente II. Die katalytische Komponente I ist hauptsächlich in einer darunterliegenden ersten Katalysatorschicht 10A enthalten und die katalytische Komponente II ist in einer zweiten Katalysatorschicht 20 enthalten, die auf die erste Katalysatorschicht 10A aufgebracht ist.

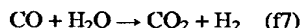
Zuerst werden, wie in Fig. 1A dargestellt, beim Start der Reformierungsreaktion, d. h. zum Zeitpunkt des Starts der Reformierungsvorrichtung, die partiellen Oxidationsreaktionen, ausgedrückt durch die Gleichungen (f2) und (f4) als exotherme Reaktion hauptsächlich auf dem Pt/ZrO₂ der zweiten Katalysatorschicht 20 durchgeführt und dementsprechend steigt die Temperatur der Gesamt-Katalysatorschichten an.

Dann wird CuO als das Oxid in der ersten Katalysatorschicht 10A durch die erzeugte Wärme und das gebildete H₂O und CO auf der Basis der folgenden Gleichung (f5) oder (f6) zu Cu reduziert. Dann wird die erste Katalysatorschicht 10A als eine erste Katalysatorschicht 10B, die Cu/ZnO enthält, gebildet:



Dann werden, wie in der Fig. 1B gezeigt, nachdem die jeweiligen Katalysatorschichten durch den Temperaturanstieg der Katalysatorschichten aktiviert worden sind, die Methanol-Reformierungsreaktion durch die erste Katalysatorschicht 10B und die zweite Katalysatorschicht 20 während der Reaktionen zwischen dem Methanol und dem Wasserdampf in dem autothermischen Reformierungsverfahren beschleunigt. Insbesondere tritt auf dem Pt/ZrO₂ der zweiten Katalysatorschicht eine Methanol-Zersetzungsreaktion, ausgedrückt durch die folgende Gleichung (f3), auf und dadurch werden H₂ und CO gebildet. Dieses CO reagiert mit dem Wasserdampf auf Cu/Zn der reduzierten ersten Kataly-

satorschicht 10B und dann werden H₂ und CO₂ gebildet. Diese Reaktion wird als Wassergasverschiebungs-Reaktion bezeichnet und durch die folgende Gleichung (f7) ausgedrückt. Als Ergebnis wird die CO-Konzentration in dem resultierenden reformierten Gas vermindert:

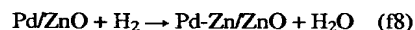


Währenddessen läuft, wie in Fig. 1C dargestellt, bei der Reaktion zwischen dem Methanol und dem Sauerstoff in dem autothermischen Reformierungsverfahren die partielle Oxidationsreaktion, hervorgerufen durch das Methanol und den Sauerstoff und ausgedrückt durch die Gleichung (f2) oder (f4), auf dem Pt/ZrO₂ der zweiten Katalysatorschicht 20 ab. Das CO, das als Nebenprodukt bei der Reaktion, ausgedrückt durch (f4), gebildet wird, führt zu der Wassergasverschiebungs-Reaktion, ausgedrückt durch die obige Gleichung (f7), mit dem Wasserdampf auf Cu-ZnO der ersten Katalysatorschicht 10B und dann werden CO₂ und H₂ gebildet. Als Folge davon kann die CO-Menge in dem resultierenden reformierten Gas vermindert werden.

Nachstehend wird ein Reformierungsmechanismus eines anderen Methanolreformierungskatalysators gemäß der ersten Ausführungsform der Erfindung unter Bezugnahme auf die Fig. 2A bis 2C erläutert. Der Methanolreformierungskatalysator enthält eine Mischung aus Kupferoxid und Zinkoxid (CuO/ZnO) als katalytische Komponente I und eine Mischung aus Platin und Zirkoniumdioxid (Pt/ZrO₂) als katalytische Komponente II. Die katalytische Komponente I ist hauptsächlich in einer darunterliegenden ersten Katalysatorschicht 15A enthalten, und die katalytische Komponente II ist in einer zweiten Katalysatorschicht 25A enthalten, die auf die erste Katalysatorschicht 15A aufgebracht ist.

Zuerst wird, wie in Fig. 2A dargestellt, bei Beginn der Reformierungsreaktion, d. h. zum Zeitpunkt des Starts der Reformierungsvorrichtung, die partielle Oxidationsreaktion des Methanols, ausgedrückt durch die Gleichung (f2) und die Gleichung (f4), als exotherme Reaktion hauptsächlich auf Pd/ZnO der zweiten Katalysatorschicht 25A durchgeführt. Dementsprechend wird das CuO in der ersten Katalysatorschicht 15A durch die bei dieser Reaktion gebildete Wärme und durch das gebildete H₂O und CO auf der Basis der Reduktions-Reaktion, ausgedrückt durch die Gleichung (f5) oder die Gleichung (f6), zu Cu reduziert.

Dann wird Pd/ZnO in der zweiten Katalysatorschicht 25A ebenfalls reduziert durch die folgende Reaktion, ausgedrückt durch die Gleichung (f8) oder die Gleichung (f9) und dann werden Pd und Zn miteinander legiert unter Bildung der zweiten Katalysatorschicht 25B (Pd-Zn/ZnO):



Danach wird, wie in Fig. 2B dargestellt, dann, wenn die jeweiligen Katalysatorschichten aktiviert sind, hauptsächlich die Wasserdampf-Reformierungsreaktion des Methanols, ausgedrückt durch die Gleichung (f1), auf Pd-Zn/ZnO der zweiten Katalysatorschicht 25B und auf Cu/ZnO der ersten Katalysatorschicht 15B während der Reaktion zwischen dem Methanol und dem Wasserdampf in dem autothermischen Reformierungsverfahren ausgelöst.

Unterdessen wird, wie in Fig. 2C dargestellt, bei der Reaktion zwischen dem Methanol und dem Sauerstoff in dem autothermischen Reformierungsverfahren hauptsächlich die partielle Oxidationsreaktion des Methanols, ausgedrückt

durch (f2) und (f4), auf Pd-Zn/ZnO der zweiten Katalysatorschicht 25B und auf Cu/ZnO der ersten Katalysatorschicht 15B ausgelöst.

Das CO, das als Nebenprodukt durch die Methanol-Zersetzungsreaktion (f3) und die partielle Oxidationsreaktion (f4) gebildet wird, wird durch die Wassergasverschiebungs-Reaktion (f7) auf Cu/ZnO der ersten Katalysatorschicht 15B in CO₂ umgewandelt. Infolgedessen wird die CO-Menge in dem reformierten Gas vermindert.

Die katalytische Komponente (I) und die katalytische Komponente (II) können außerdem ein weiteres Metalloxid außer den oben genannten enthalten. In dem oben genannten Beispiel werden Pd und Zn in der katalytischen Komponente (II), die in der zweiten Katalysatorschicht enthalten ist, während der Methanol-Reformierungsreaktion miteinander legiert. Es kann aber auch eine vorher hergestellte Pd-Zn-Legierung in der katalytischen Komponente (II) enthalten sein. In diesem Fall kann die CO-Bildung noch weiter herabgesetzt werden. Außerdem ist es bevorzugt, dass das Metalloxid mit dieser Pd-Zn-Legierung imprägniert wird. So ist es beispielsweise bevorzugt, dass dieses Metalloxid-Substrat aus CeO₂ oder ZrO₂ hergestellt sein sollte.

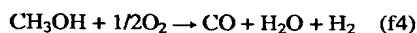
Zweite Ausführungsform

Ein Methanolreformierungskatalysator gemäß einer zweiten Ausführungsform der Erfindung umfasst eine katalytische Komponente (I), die Cu-Oxid und Zn-Oxid enthält, eine katalytische Komponente (IIA), die ein erstes Metalloxid und ein Edelmetall enthält, und eine katalytische Komponente (IIB), die ein zweites Metalloxid und einen Vertreter aus der Gruppe Pt und Pd enthält. Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, dass das zweite Metalloxid dazu geeignet ist, eher mit Pt oder Pd eine Verbindung zu bilden als das erste Metalloxid.

Als erstes Metalloxid in der katalytischen Komponente IIA können beispielsweise verwendet werden Aluminiumoxid (Al₂O₃), Cer(IV)oxid (CeO₂), Zirkoniumdioxid (ZrO₂), Siliciumdioxid (SiO₂) oder beliebige Mischungen davon. Als zweites Metalloxid kann in der katalytischen Komponente (IIB) beispielsweise verwendet werden Titandioxid (TiO₂), Magnesiumoxid (MgO), Zinkoxid (ZnO), Galliumoxid (Ga₂O₃) und Indiumoxid (In₂O₃) oder beliebige Mischungen davon.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass die katalytische Komponente (IIA) und die katalytische Komponente (IIB) außerdem ein weiteres (anderes) Metalloxid außer dem oben jeweils genannten enthalten können. Als Edelmetall kann in der katalytischen Komponente (IIA) Platin, Palladium, Rhodium und dgl. verwendet werden.

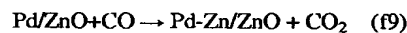
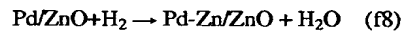
Die katalytische Komponente (IIA), die das erste Metalloxid und das Edelmetall enthält, kommt beim Start der Reformierungsreaktion mit dem gemischten Gas, welches das Methanol und den Sauerstoff enthält, in Kontakt und beschleunigt dann nicht nur die partielle Oxidationsreaktion, ausgedrückt durch die folgende Gleichung (f2) oder (f4), sondern auch die Methanol-Zersetzungsreaktion, ausgedrückt durch die Gleichung (f3), entsprechend dem Fortschritt der Katalysator-Aktivierung:



Diese Reaktionen sind alle exotherme Reaktionen. Das heißt, diese Reaktionen bieten den Vorteil, dass sie die Ver-

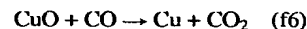
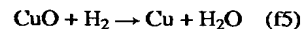
brennungs-Reaktion fördern und auch die Gesamt-Katalysatorschichten innerhalb eines kurzen Zeitraums erhitzen/aktivieren.

Die katalytische Komponente (IIB), die das zweite Metalloxid und Pt oder Pd enthält, fördert, wie vorstehend angegeben, die exotherme Reaktion. Da das zweite Metalloxid jedoch leichter als das erste Metalloxid legiert wird, kann sich eine Legierung aus dem zweiten Metalloxid und Pt oder Pd bilden. Wenn beispielsweise Pd und ZrO als katalytische Komponente (II) verwendet werden, kann eine Pd-Zn-Legierung gebildet werden durch die Reduktion, dargestellt durch die folgenden Gleichungen (f8) und (f9):



Mit dem Katalysator, der die legierte Edelmetall-Komponente enthält, kann der oben genannte Methanol-Zersetzungsreaktions-Beschleunigungseffekt vermindert werden und alternativ können die Wasserdampf-Reaktion (f1) als endotherme Reaktion und die partielle Oxidationsreaktion (f2) als exotherme Reaktion beschleunigt werden.

Das CuO in der katalytischen Komponente I wird durch die Wärme durch die partielle Oxidationsreaktion zu Cu reduziert, die durch die katalytische Komponente (IIA) und die katalytische Komponente (IIB) und das entsprechend der Reduktions-Reaktion, ausgedrückt durch die Gleichungen (f5), (f6), gebildete reduzierende Gas beschleunigt wird, und dann fördert die katalytische Komponente (I) die Wasserdampf-Reaktion (f1) und die partielle Oxidationsreaktion (f2), nachdem der Katalysator aktiviert worden ist:



Das in Gegenwart der katalytischen Komponente (IIA) und der katalytischen Komponente (IIB) gebildete CO kann durch die oben genannte Reduktions-Reaktion und die Wassergasverschiebungs-Reaktion (f7), die über der reduzierten katalytischen Komponente (I) eingeleitet wird, in CO₂ umgewandelt werden.

Der Katalysator gemäß der zweiten Ausführungsform der Erfindung erreicht die Aktivierungs-Temperatur innerhalb einer kurzen Zeitspanne wegen der katalytischen Komponente IIA, welche die Verbrennungs-Reaktion fördert. Dem entsprechend kann die Start-Charakteristik der Methanol-Reformierungsreaktion verbessert werden.

Die katalytische Komponente I, die katalytische Komponente IIA und die katalytische Komponente IIB können in einer einzigen Katalysatorschicht oder in einem einzigen Katalysatorteil dispergiert und gemischt sein. Im Hinblick auf die Funktionen der jeweiligen katalytischen Komponenten ist jedoch eine Struktur bevorzugt, in der die katalytische Komponente I, die eine geringe Oxidationsbeständigkeit aufweist, nicht an der Oberfläche des Katalysators freiliegt. Bevorzugt ist auch eine Struktur, bei der die katalytische Komponente IIA, die eine große Menge Kohlenmonoxid (CO) erzeugt, und die katalytische Komponente I, die in der reduzierenden Atmosphäre angeordnet sein sollte, benachbart zueinander angeordnet sind.

Die Fig. 3A und 3B zeigen ein Beispiel für eine Konfiguration des Katalysators im Hinblick auf die oben genannten Funktionen der jeweiligen katalytischen Komponenten.

Wie in Fig. 3A dargestellt, weist der Katalysator gemäß der zweiten Ausführungsform der Erfindung eine Dreischichten-Struktur auf, in der eine erste Katalysatorschicht

30, eine zweite Katalysatorschicht 40 und eine dritte Katalysatorschicht 50 von unten her gesehen aufeinanderlaminiert sind. Die erste Katalysatorschicht 30 kann hauptsächlich die katalytische Komponente IIA, die eine hohe Entflammbarkeit aufweist, enthalten, die zweite Katalysatorschicht 40 kann hauptsächlich die katalytische Komponente I enthalten und die dritte Katalysatorschicht 50 kann hauptsächlich die katalytische Komponente IIB enthalten.

Wie in der Fig. 3B dargestellt, kann der Katalysator gemäß der zweiten Ausführungsform der Erfindung aber auch eine Doppelschicht-Struktur aufweisen, in der eine erste Katalysatorschicht 35 und eine zweite Katalysatorschicht 45 von unten her gesehen aufeinanderlaminiert sind. Die katalytische Komponente IIA, die eine hohe Entflammbarkeit aufweist, und die katalytische Komponente I können in der ersten Katalysatorschicht 35 dispergiert/gemischt sein und in der zweiten Katalysatorschicht 45 kann hauptsächlich die katalytische Komponente IIB enthalten sein.

Wenn in dem oben genannten Beispiel die vorher gebildete Legierung Pd-Zn in der in der dritten Katalysatorschicht 50 oder in der zweiten Katalysatorschicht 45 enthaltenen katalytischen Komponente IIB enthalten ist, kann die Bildung von CO noch weiter vermindert werden. Es ist bevorzugt, dass das Metalloxid mit der Pd-Zn-Legierung imprägniert ist. CeO_2 oder ZrO_2 ist beispielsweise bevorzugt als Metalloxid-Substrat.

Wie der Methanolreformierungskatalysator gemäß der ersten Ausführungsform der Erfindung kann auch der Methanolreformierungskatalysator gemäß der zweiten Ausführungsform der Erfindung in Form eines Überzugs auf ein monolithisches Substrat aufgebracht sein oder es kann ein körnformiger oder pelletförmiger Katalysator verwendet werden.

Die Fig. 4A zeigt in Form einer perspektivischen Ansicht den Methanolreformierungskatalysator gemäß der ersten oder zweiten Ausführungsform der Erfindung. Der Methanolreformierungskatalysator ist in Form eines Überzugs auf ein monolithisches Keramik- oder Metall-Substrat 60 mit Bienenwaben-Struktur aufgebracht. Das monolithische Substrat weist eine Vielzahl von hohlen Zellen 60A auf und, wie in Fig. 4B dargestellt, ist ein Katalysator-Material 70 gemäß der ersten oder zweiten Ausführungsform der Erfindung in Form eines Überzugs auf die inneren Oberflächen der jeweiligen hohlen Zellen 60A aufgebracht.

Die Fig. 5 zeigt einen Methanol-Reformer gemäß der ersten oder zweiten Ausführungsform der Erfindung. Wie in Fig. 5 dargestellt, weist der Reformer einen Reaktor-Behälter 80 auf, in dem die Reformierungsreaktion durchgeführt wird, und der Methanolreformierungskatalysator 60 ist in dem Reaktor-Behälter 80 angeordnet. An einem Endabschnitt des Reaktor-Behälters 80 ist eine Gaseinlassöffnung 82 zur Einführung von Methanolgas, Wasserdampf und Sauerstoffgas vorgesehen und an dem anderen Endabschnitt ist eine Gasauslassöffnung 83 zum Auslass des reformierten Gases vorgesehen.

Der Reaktor-Behälter 80 unterliegt keinen speziellen Beschränkungen, so lange die partielle Oxidationsreaktion und die Wasserdampf-Reformierungsreaktion von Methanol, Sauerstoff und Wasserdampf darin durchgeführt werden können. Es kann somit jeder beliebige Behälter verwendet werden, der gegen die hohe Temperatur und gegen den Druck in einem gewissen Umfang beständig ist. Dieser Behälter ist auch nicht beschränkt auf die Gestalt einer Rohrleitung, wie in Fig. 4 dargestellt. Es kann jede beliebige Gestalt oder Struktur verwendet werden, wenn der Methanolreformierungskatalysator in den Behälter eingefüllt werden kann. Außerdem ist die Gaseinlassöffnung 82 nicht auf eine einzige Öffnung beschränkt, sondern es kann auch eine Viel-

zahl von Gaseinlassöffnungen verwendet werden.

Die Fig. 6 zeigt ein Beispiel für eine Konfiguration eines Brennstoffzellen-Systems, in dem die Methanol-Reformierungsvorrichtung gemäß der ersten oder zweiten Ausführungsform der Erfindung verwendet wird. Wie in Fig. 6 dargestellt, werden die jeweiligen Gase aus einer Methanol-Vorratsquelle 120, einer Sauerstoff-Vorratsquelle 110 und einer Wasserdampf-Vorratsquelle 130 in einen Reformer 140 eingeführt. Das Methanol wird mittels einer Erhitzungseinrichtung 170 in ein Gas überführt, dann mit dem Wasserdampf in einem Verdampfer 180 gemischt und anschließend in den Reformer 140 eingeführt. Als Sauerstoff wird Luft eingeführt. Diese Gase werden unter Vermittlung des Methanolreformierungskatalysators gemäß der ersten oder zweiten Ausführungsform der Erfindung in dem Reformer 140 zu einem Wasserstoff enthaltenden Gas reformiert.

In dem Methanolreformierungskatalysator gemäß der ersten oder zweiten Ausführungsform der Erfindung weist das CO-Gas in dem reformierten Gas ursprünglich eine niedrige Konzentration auf. Es ist jedoch bevorzugt, dass die CO-Konzentration in dem reformierten Gas mit einem CO-Umwandlungsreaktor 150 und einem bevorzugten Oxidationsreaktor 160 noch weiter vermindert wird. Es ist außerdem bevorzugt, dass die CO-Konzentration in dem reformierten Gas, das schließlich in eine Brennstoffzelle 200 eingeführt wird, auf weniger als 40 bis 50 ppm herabgesetzt wird.

Die Brennstoffzelle 200 weist eine Zelleneinheit mit einer Struktur auf, in der eine Brennstoff-Elektrode (Anode) und eine Luft-Elektrode (Kathode) mit einem Elektrolyten dazwischen einander gegenüber liegen. Der Typ der Brennstoffzelle 200 unterliegt keinen speziellen Beschränkungen. So kann beispielsweise bevorzugt eine Polymerelektroden-Brennstoffzelle im Feststoff-Zustand verwendet werden.

Das reformierte Gas, in dem die CO-Konzentration sehr niedrig ist, wird der Brennstoff-Elektrode zugeführt und die den Sauerstoff enthaltende Luft wird beispielsweise der Luft-Elektrode zugeführt. Diese Gase können aufgrund der elektrochemischen Reaktion eine elektromotorische Kraft erzeugen und auch Wasserdampf bilden. Ein Abgas, das den Wasserstoff und Luft enthält, werden in die Erhitzungseinrichtung 170 und in den Verdampfer 180 zurückgeführt und dann als Brennstoffgas wieder verwendet.

Die Methanol-Vorratsquelle 120, die Sauerstoff-Vorratsquelle 110 und die Wasserdampf-Vorratsquelle 130 sind für die Verwendung ausreichend, wenn sie das Methanol, den Sauerstoff und den Wasserdampf jeweils dem Reformer 140 liefern können. Geeignete Beispiele sind verschiedene Behälter oder Bomben.

Die Verbindungen zwischen den jeweiligen Gasvorratsquellen und dem Reformer 140 und die Verbindung zwischen dem Reformer 140 und der Brennstoffzelle 200 können durch geeignete Rohrleitungen realisiert werden. In der Mitte dieser Rohrleitungen können verschiedene Sensoren, beispielsweise ein Strömungsmesser, ein Manometer, ein Thermometer und dgl., sowie Druckbeaufschlagungseinrichtungen, beispielsweise eine Pumpe und dgl., vorgesehen sein und auf diese Weise kann die Zuführung der jeweiligen Materialien, beispielsweise des Methanols, kontrolliert (gesteuert) werden.

In diesem Fall können, da die partielle Oxidationsreaktion vor der oder nahezu gleichzeitig mit der Wasserdampf-Reformierungsreaktion abläuft, der Methanol-Zuführungsweg und der Sauerstoff-Zuführungsweg auf der stromaufwärts gelegenen Seite des Reformierungs-Abschnitts miteinander vereinigt werden.

Beispiele für den Methanolreformierungskatalysator gemäß den Ausführungsformen der Erfindung werden nachstehend erläutert.

Beispiel 1

Es wurde eine Aufschlammung hergestellt durch Mischen von 100 g eines handelsüblichen Methanolreformierungskatalysator-Pulvers auf Basis von Cu/ZnO mit 100 g eines 8 Gew.-% Salpetersäure-Aluminiumoxid-Sols. Dann wurde die erste Katalysatorschicht durch Aufbringen dieser Aufschlammung in Form eines Überzugs auf das monolithische Keramik-Substrat gebildet unter Erzielung einer Beschichtungsmenge von 100 g/l Katalysatorpulver-Gewicht, danach wurde 10 min lang bei 150°C getrocknet und schließlich wurde an der Luft bei 400°C gebrannt.

Die Katalysator-Pulver wurden hergestellt durch Aufsprühen einer wässrigen Palladiumnitrat-Lösung auf Zinkoxid, bis die Menge des Imprägnierungsmetalls 5 Gew.-% betrug, anschließendes Trocknen und Brennen desselben. Dann wurde eine Aufschlammung hergestellt durch Mischen von 100 g dieser Katalysator-Pulver mit 100 g eines 8 Gew.-% Salpetersäure-Aluminiumoxid-Sols. Danach wurde die zweite Katalysatorschicht gebildet durch Aufbringen dieser Aufschlammung in Form einer Schicht auf die erste Katalysatorschicht bis zur Erzielung einer Beschichtungsmenge von 100 g/l als Katalysator-Pulvergewicht, anschließendes Trocknen desselben für 10 min bei 150°C und danach Brennen desselben an der Luft bei 400°C.

Als Ergebnis erhielt man einen Katalysator, der CuO und ZnO als katalytische Komponente I in der ersten Katalysatorschicht und Pd und ZnO als katalytische Komponente II in der zweiten Katalysatorschicht enthielt.

Beispiel 2

Zuerst wurde die erste Katalysatorschicht gebildet durch Anwendung der gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1.

Dann wurden die Katalysator-Pulver hergestellt durch Aufsprühen einer Palladiumnitrat- und einer wässrigen Zinnitrat-Lösung auf Zirkoniumdioxid-Cerioxid-Pulver, bis die Menge des Imprägnierungsmetalls 5 Gew.-% betrug, Trocknen und Brennen desselben. Dann wurde eine Aufschlammung hergestellt durch Mischen von 100 g dieser Katalysator-Pulver mit 100 g 8 Gew.-% Salpetersäure-Aluminiumoxid-Sol. Danach wurde die zweite Katalysatorschicht gebildet durch Aufbringen dieser Aufschlammung in Form einer Schicht auf die erste Katalysatorschicht zur Erzielung von 100 g/l Katalysator-Pulvergewicht, anschließendes Trocknen desselben für 10 min bei 150°C und dann Brennen desselben an der Luft bei 400°C.

Als Ergebnis erhielt man einen Katalysator, der CuO und ZnO als katalytische Komponente I in der ersten Katalysatorschicht und ein mit einer Pd-Zn-Legierung imprägniertes Oxidgemisch aus CeO₂ und ZrO₂ als katalytische Komponente II in der zweiten Katalysatorschicht enthielt.

Beispiel 3

Zuerst wurde die erste Katalysatorschicht gebildet durch Anwendung der gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 und 2.

Dann wurden die Katalysator-Pulver erhalten durch Aufsprühen einer wässrigen Platindinitrodiamin-Lösung auf γ -Aluminiumoxid, bis die Menge des Imprägnierungsmetalls 5 Gew.-% betrug, Trocknen und Brennen desselben. Dann wurde eine Aufschlammung hergestellt durch Mischen von 100 g der Katalysator-Pulver mit 100 g 8 Gew.-% Salpetersäure-Aluminiumoxid-Sol. Danach wurde die zweite Katalysatorschicht gebildet durch Aufbringen dieser Aufschlammung in Form einer Schicht auf die erste Katalysatorschicht

bis zur Erzielung von 30 g/l als Katalysator-Pulvergewicht, anschließendes Trocknen desselben für 10 min bei 150°C und dann Brennen desselben an der Luft bei 400°C.

Die Katalysator-Pulver wurden außerdem hergestellt durch Aufsprühen einer wässrigen Palladiumnitrat-Lösung auf Zinkoxid, bis die Menge des imprägnierten Metalls 5 Gew.-% betrug, Trocknen und Brennen desselben. Eine Aufschlammung wurde hergestellt durch Mischen von 100 g dieser Katalysator-Pulver mit 100 g 8 Gew.-% Salpetersäure-Aluminiumoxid-Sol.

Dann wurde die dritte Katalysatorschicht gebildet durch Aufbringen dieser Aufschlammung in Form einer Schicht auf die zweite Katalysatorschicht zur Erzielung von 100 g/l Katalysator-Pulvergewicht, anschließend Trocknen desselben für 10 min bei 150°C und dann Brennen desselben an der Luft bei 400°C.

Als Ergebnis erhielt man einen Katalysator, der CuO und ZnO als katalytische Komponente I in der ersten Katalysatorschicht, Pt und Al₂O₃ als katalytische Komponente IIA in der zweiten Katalysatorschicht und Pd und ZnO als katalytische Komponente IIB in der dritten Katalysatorschicht enthielt.

Beispiel 4

Zuerst wurden die erste Katalysatorschicht und die zweite Katalysatorschicht unter Anwendung der gleichen Bedingungen wie in Beispiel 3 hergestellt.

Dann wurden die Katalysator-Pulver hergestellt durch Aufsprühen einer Palladiumnitrat- und einer wässrigen Zirkoniumdioxid-Cerioxid-Pulver, bis die Menge des Imprägnierungsmetalls 5 Gew.-% betrug, Trocknen und Brennen desselben. Dann wurde eine Aufschlammung hergestellt durch Mischen von 100 g dieser Katalysator-Pulver mit 100 g 8 Gew.-% Salpetersäure-Aluminiumoxid-Sol. Danach wurde die dritte Katalysatorschicht gebildet durch Aufbringen dieser Aufschlammung in Form einer Schicht auf die zweite Katalysatorschicht zur Erzielung von 100 g/l als Katalysator-Pulvergewicht, anschließendes Trocknen desselben für 10 min bei 150°C und dann Brennen desselben an der Luft bei 400°C.

Als Ergebnis erhielt man einen Katalysator, der CuO und ZnO als katalytische Komponente I in der ersten Katalysatorschicht, Pt und Al₂O₃ als katalytische Komponente IIA in der zweiten Katalysatorschicht und ein mit einer Pd-Zn-Legierung imprägniertes Mischoxid aus CeO₂ und ZrO₂ als katalytische Komponente IIB in der dritten Katalysatorschicht enthielt.

Beispiel 5

Zuerst wurde eine Aufschlammung hergestellt durch Mischen von 100 g der Katalysator-Pulver, die erhalten wurden durch Aufsprühen einer wässrigen Platindinitrodiamin-Lösung auf γ -Aluminiumoxid, bis die Menge des Imprägnierungsmetalls 5 Gew.-% betrug, Trocknen und Brennen, mit 100 g 8 Gew.-% Salpetersäure-Aluminiumoxid-Sol. Dann wurde die erste Katalysatorschicht gebildet durch Aufbringen dieser Aufschlammung in Form einer Schicht auf ein monolithisches Keramik-Substrat zur Erzielung von 30 g/l Katalysator-Pulvergewicht, anschließendes Trocknen desselben für 10 min bei 150°C und nachfolgendes Brennen desselben an der Luft bei 400°C.

Danach wurde eine Aufschlammung hergestellt durch Mischen von 100 g eines handelsüblichen Methanolreformierungskatalysator-Pulvers auf Basis von Cu/ZnO mit 100 g 8 Gew.-% Salpetersäure-Aluminiumoxid-Sol. Dann wurde die zweite Katalysatorschicht gebildet durch Auf-

bringen dieser Aufschlämmung in Form einer Schicht auf die erste Katalysatorschicht zur Erzielung von 100 g/l Katalysator-Pulvergewicht, anschließendes Trocknen derselben für 10 min bei 150°C und nachfolgendes Brennen derselben an der Luft bei 400°C.

Außerdem wurden die Katalysator-Pulver hergestellt durch Aufsprühen einer wässrigen Palladiumnitrat-Lösung auf Zinkoxid, bis die Menge des Imprägnierungsmetalls 5 Gew.-% betrug, Trocknen und Brennen desselben. Es wurde eine Aufschlämmung hergestellt durch Mischen von 100 g dieser Katalysator-Pulver mit 100 g 8 Gew.-% Salpetersäure-Aluminiumoxid-Sol. Dann wurde die dritte Katalysatorschicht gebildet durch Aufbringen dieser Aufschlämmung in Form einer Schicht auf die zweite Katalysatorschicht zur Erzielung von 100 g/l Katalysator-Pulvergewicht, anschließendes Trocknen derselben für 10 min bei 150°C und danach Brennen derselben an der Luft bei 400°C.

Als Ergebnis erhielt man einen Katalysator, der Pt und Al_2O_3 als katalytische Komponente IIA in der ersten Katalysatorschicht, CuO und ZnO als katalytische Komponente I in der zweiten Katalysatorschicht und Pd und ZnO als katalytische Komponente IIB in der dritten Katalysatorschicht enthielt.

Beispiel 6

Zuerst wurden die erste Katalysatorschicht und die zweite Katalysatorschicht unter Anwendung der gleichen Bedingungen wie in Beispiel 5 hergestellt.

Dann wurden die Katalysator-Pulver hergestellt durch Aufsprühen einer Palladiumnitrat- und einer wässrigen Zinnitrat-Lösung auf Zirkoniumdioxid-Cerioxid-Pulver, bis die Menge des Imprägnierungsmetalls 5 Gew.-% betrug, Trocknen und Brennen desselben. Dann wurde eine Aufschlämmung hergestellt durch Mischen von 100 g dieser Katalysator-Pulver mit 100 g 8 Gew.-% Salpetersäure-Aluminiumoxid-Sol. Danach wurde die dritte Katalysatorschicht gebildet durch Aufbringen dieser Aufschlämmung in Form einer Schicht auf die Oberfläche der zweiten Katalysatorschicht zur Erzielung von 100 g/l als Katalysator-Pulvergewicht, anschließendes Trocknen derselben für 10 min bei 150°C und dann Brennen derselben an der Luft bei 400°C.

Als Ergebnis erhielt man einen Katalysator, der Pt und Al_2O_3 als katalytische Komponente IIA in der ersten Katalysatorschicht, CuO und ZnO als katalytische Komponente I in der zweiten Katalysatorschicht, und ein mit einer Pd-Zn-Legierung imprägniertes Mischoxid aus CeO_2 und ZrO_2 als katalytische Komponente IIB in der dritten Katalysatorschicht enthielt.

Beispiel 7

Die Katalysator-Pulver wurden erhalten durch Aufsprühen einer wässrigen Platindinitrodiamin-Lösung auf γ -Aluminiumoxid, bis die Menge des Imprägnierungsmetalls 5 Gew.-% betrug, Trocknen und Brennen desselben. Dann wurde eine Aufschlämmung hergestellt durch Mischen von 100 g dieser Katalysator-Pulver mit 100 g eines handelsüblichen Methanolreformierungskatalysator-Pulvers auf Cu/ZnO-Basis und 200 g 8 Gew.-% Salpetersäure-Aluminiumoxid-Sol. Dann wurde eine einzige Katalysatorschicht hergestellt durch Aufbringen dieser Aufschlämmung in Form einer Schicht auf ein monolithisches Keramik-Substrat zur Erzielung von 200 g/l Katalysator-Pulvergewicht, anschließendes Trocknen derselben für 10 min bei 150°C und nachfolgendes Brennen derselben an der Luft bei 400°C.

Als Ergebnis erhielt man einen Katalysator, in dem CuO

und ZnO als katalytische Komponente I und Pt und Al_2O_3 als katalytische Komponente II miteinander vermischt waren.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde eine Aufschlämmung hergestellt durch Mischen von 100 g der Katalysator-Pulver, die hergestellt worden waren durch Aufsprühen einer wässrigen Platindinitrodiamin-Lösung auf γ -Aluminiumoxid, bis die Menge des Imprägnierungsmetalls 5 Gew.-% betrug, Trocknen und Brennen desselben, mit 100 g 8 Gew.-% Salpetersäure-Aluminiumoxid-Sol. Dann wurde ein erster Katalysator hergestellt durch Aufbringen dieser Aufschlämmung in Form einer Schicht auf ein monolithisches Keramik-Substrat zur Erzielung von 200 g/l als Katalysator-Pulvergewicht, anschließendes Trocknen desselben für 10 min bei 150°C und dann Brennen desselben an der Luft bei 400°C.

Dann wurde eine Aufschlämmung hergestellt durch Mischen von 100 g handelsüblicher Methanolreformierungskatalysator-Pulver auf Cu/ZnO-Basis mit 100 g 8 Gew.-% Salpetersäure-Aluminiumoxid-Sol. Dann wurde ein zweiter Katalysator hergestellt durch Aufbringen dieser Aufschlämmung in Form einer Schicht auf ein monolithisches Keramik-Substrat zur Erzielung von 200 g/l als Katalysator-Pulvergewicht, anschließendes Trocknen desselben für 10 min bei 150°C und dann Brennen desselben an der Luft bei 400°C.

Die beiden Katalysatoren wurden als erster Katalysator und zweiter Katalysator in axialer Richtung hintereinander angeordnet.

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde eine Aufschlämmung hergestellt durch Mischen von 100 g handelsüblicher Methanolreformierungskatalysator-Pulver auf Cu und ZnO-Basis mit 100 g 8 Gew.-% Salpetersäure-Aluminiumoxid-Sol. Dann wurde eine einzige Katalysatorschicht hergestellt durch Aufbringen dieser Aufschlämmung in Form einer Schicht auf ein monolithisches Keramik-Substrat zur Erzielung von 200 g/l als Katalysator-Pulvergewicht, anschließendes Trocknen desselben für 10 min bei 150°C und dann Brennen desselben an der Luft bei 400°C. Es wurde ein Katalysator gebildet, der CuO und ZnO enthielt.

Testbedingungen

Die in den Beispielen 1 bis 7 und in den Vergleichsbeispielen 1 und 2 erhaltenen Katalysatoren wurden 1 h lang in einem Wasserstoffstrom bei 400°C reduziert und dann wurde das autothermische Reformierungsverfahren mit Methanol durchgeführt unter Verwendung eines am Boden befestigten Reaktors vom Atmosphärendruck-Durchströmungs-Typ. Die Reaktionstemperatur wurde auf 400°C eingestellt und das S/C-Verhältnis (Molverhältnis von Wasserdampf zu Methanol) wurde auf 1,5 eingestellt und das O_2/C -Verhältnis (Molverhältnis von Sauerstoff zu Methanol) wurde auf 0,15 bis 0,2 eingestellt.

Die Zusammensetzung des reformierten Gases wurde mit einem Gaschromatografen analysiert und die CO-Konzentration und das Reformierungsverhältnis wurden 0,5 min, 1 min und 5 min nach Beginn der Reaktion bestimmt. Außerdem wurde in den Beispielen 1, 2 und in dem Vergleichsbeispiel 2 das Reformierungsverhältnis nach 50-stündiger Reaktion bestimmt.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 und in der Tabelle 2 der Fig. 7 dargestellt. Wie aus diesen Ergebnissen hervor-

geht, sind die Methanolreformierungskatalysatoren in den Beispielen 1 bis 7 solche Methanolreformierungskatalysatoren, die eine niedrige CO-Konzentration in dem reformierten Gas ergeben und eine ausgezeichnete katalytische Aktivität aufweisen und ausgezeichnete Start-Eigenschaften und eine ausgezeichnete Haltbarkeit aufweisen, verglichen mit dem Katalysator des Vergleichsbeispiels 1, in dem der Pd-Katalysator und der Cu-Katalysator parallel zueinander angeordnet sind, und verglichen mit dem Cu-ZnO-Katalysator im Vergleichsbeispiel 2 gemäß Stand der Technik.

Insbesondere wurde bestätigt, dass die Katalysatoren mit der Dreischichten-Struktur wie in den Beispielen 3 bis 6, die eine Pt/Al_2O_3 -Komponente in der ersten Katalysatorschicht oder in der zweiten Katalysatorschicht aufweisen, die Startzeit der Reformierungsreaktion beschleunigen.

Wie ebenfalls in der Tabelle 2 dargestellt, wurde durch einen Vergleich zwischen Beispiel 1 und Beispiel 2 bestätigt, dass der Katalysator mit einer Pd-Zn-CeO₂-ZrO₂-Komponente als katalytische Komponente 11 in der zweiten Katalysatorschicht eine ausgezeichnete Haltbarkeit aufweist.

Wie vorstehend beschrieben, werden erfindungsgemäß die katalytische Komponente auf Cu-Zn-Basis und die das spezifische Metalloxid und das Edelmetall enthaltende katalytische Komponente in Kombination verwendet. Es ist daher möglich, einen Methanolreformierungskatalysator und ein Methanol-Reformierungsverfahren zur Verfügung zu stellen, mit deren Hilfe eine kompakte Hochleistungs-Reformierungsvorrichtung mit einer ausgezeichneten Haltbarkeit bereitgestellt werden kann, die eine geringe Menge Kohlenmonoxid bildet.

Auf den gesamten Inhalt der japanische Patentanmeldungen P 11-356674 (eingereicht am 15. Dezember 1999) und P 2000-368625 (eingereicht am 4. Dezember 2000) wird hier ausdrücklich Bezug genommen.

Die Erfindung wurde zwar vorstehend unter Bezugnahme auf bestimmte Ausführungsformen der Erfindung beschrieben, die Erfindung ist jedoch auf die vorstehend beschriebenen Ausführungsformen nicht beschränkt. Modifikationen und Abänderungen der vorstehend beschriebenen Ausführungsformen sind für den Fachmann auf diesem Gebiet unter Berücksichtigung der obigen Angaben ohne weiteres ersichtlich.

So kann beispielsweise der erfindungsgemäße Methanolreformierungskatalysator auch auf einen Wasserstoff enthaltenden Brennstoff angewendet werden, der neben dem Methanol beispielsweise noch einen niederen Kohlenwasserstoff wie Dimethylether und dgl. enthält, durch Zwischenschalten einer Vorwärmungsstufe.

Außerdem eignet sich der erfindungsgemäße Methanolreformierungskatalysator für die Methanol-Reformierungsvorrichtung einer Brennstoffzelle, insbesondere einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle. Es kann daher ein kleines Energie-Erzeugungssystem mit einem einfachen Aufbau erhalten werden und ein solches Energie-Erzeugungssystem ist vielversprechend als Energiequelle für ein Elektrofahrzeug.

Patentansprüche

1. Methanolreformierungskatalysator, der umfasst:
eine katalytische Komponente I, die Cu-Oxid und Zn-Oxid enthält; und
eine katalytische Komponente II, die ein Metalloxid und einen Vertreter aus der Gruppe Pt und Pd enthält.
2. Methanolreformierungskatalysator nach Anspruch 1, der außerdem umfasst:
einen ersten Katalysatorabschnitt; und
einen zweiten Katalysatorabschnitt, der auf den ersten

Katalysatorabschnitt aufgebracht ist;
wobei die katalytische Komponente I hauptsächlich in dem ersten Katalysatorabschnitt enthalten ist, und die katalytische Komponente II hauptsächlich in dem zweiten Katalysatorabschnitt enthalten ist.

3. Methanolreformierungskatalysator nach Anspruch 1, der außerdem umfasst: einen Katalysatorabschnitt, in dem die katalytische Komponente I und die katalytische Komponente II dispergiert und miteinander gemischt vorliegen.

4. Methanolreformierungskatalysator, der umfasst:
eine katalytische Komponente I, die Cu-Oxid und Zn-Oxid enthält;

eine katalytische Komponente IIA, die ein erstes Metalloxid und ein Edelmetall enthält; und
eine katalytische Komponente IIB, die ein zweites Metalloxid und einen Vertreter aus der Gruppe Pt und Pd enthält;

wobei das zweite Metalloxid mit dem Edelmetall leichter eine Legierung bildet als das erste Metalloxid.

5. Methanolreformierungskatalysator nach Anspruch 4, der außerdem umfasst:

ein Katalysator-Substrat;
eine erste Schicht, die auf das Katalysator-Substrat aufgebracht ist;

eine zweite Schicht, die auf die erste Schicht aufgebracht ist; und

eine dritte Schicht, die auf die zweite Schicht aufgebracht ist;

wobei die katalytische Komponente I hauptsächlich in der zweiten Schicht enthalten ist,

die katalytische Komponente IIA hauptsächlich in der ersten Schicht enthalten ist, und
die katalytische Komponente IIB hauptsächlich in der dritten Schicht enthalten ist.

6. Methanolreformierungskatalysator nach Anspruch 4, der außerdem umfasst:

ein Katalysator-Substrat;
eine erste Schicht, die auf das Katalysator-Substrat aufgebracht ist; und

eine zweite Schicht, die auf die erste Schicht aufgebracht ist;

wobei die katalytische Komponente I und die katalytische Komponente IIA miteinander gemischt und hauptsächlich in der ersten Schicht enthalten sind; und die katalytische Komponente IIB hauptsächlich in der zweiten Schicht enthalten ist.

7. Methanolreformierungskatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin das Metalloxid mindestens ein Vertreter aus der Gruppe ist, die besteht aus Aluminiumoxid, Cerdioxid, Zirkoniumdioxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid, Galliumoxid und Indiumoxid.

8. Methanolreformierungskatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin die katalytische Komponente II Palladium, Zinkoxid, Cerdioxid und Zirkoniumdioxid enthält.

9. Methanolreformierungskatalysator nach einem der Ansprüche 4 bis 6, worin die katalytische Komponente IIB Palladium, Zinkoxid, Cerdioxid und Zirkoniumdioxid enthält.

10. Verfahren zum Reformieren von Methanol unter Verwendung des Methanolreformierungskatalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 3, 7 oder 8, das umfasst:

die Förderung der Methanol-Reformierungsreaktion durch Inkontaktbringen eines gemischten Gases, das Methanol, Wasserdampf und Sauerstoff enthält, mit der

- katalytischen Komponente II; und
die Förderung der Methanol-Reformierungsreaktion
durch Inkontaktbringen eines in der obigen Stufe reformierten Gases und des gemischten Gases mit der katalytischen Komponente I. 5
11. Verfahren zur Reformierung von Methanol unter Verwendung des Methanolreformierungskatalysators nach einem der Ansprüche 4 bis 6, 7 oder 9, das die Stufen umfasst:
das Fördern einer Methanol-Reformierungsreaktion 10
durch Inkontaktbringen eines gemischten Gases, das Methanol, Wasserdampf und Sauerstoff enthält, mit der katalytischen Komponente IIB; und
das Fördern der Methanol-Reformierungsreaktion 15
durch Inkontaktbringen eines in der obigen Stufe reformierten Gases und des gemischten Gases mit der katalytischen Komponente I und der katalytischen Komponente IIA entweder gleichzeitig oder nacheinander.
12. Reformier zum Reformieren von Methanol, der umfasst: 20
eine Einlassöffnung für ein Gas;
einen Reaktor-Behälter, der den Methanolreformierungskatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 11 in seinem Innern enthält, zum Einleiten einer Reformierungsreaktion durch ein Gas, das durch die Einlassöffnung für das Gas zugeführt wird; und 25
eine Auslassöffnung für das in dem Reaktor-Behälter reformierte Gas.
13. Methanol-Reformierungsvorrichtung, die umfasst:
eine Methanolvorratsquelle; 30
eine Sauerstoffvorratsquelle;
eine Wasserdampfvorratsquelle;
den Methanolreformer nach Anspruch 12; und
Rohrleitungen zur Einführung von Methanol, Sauerstoff und Wasserdampf aus den jeweiligen Vorratsquellen in den Methanolreformer. 35
14. Brennstoffzellen-System, das umfasst
die Methanol-Reformierungsvorrichtung nach Anspruch 13;
eine Brennstoffzelle; 40
eine Rohrleitung zur Einleitung des in der Methanol-Reformierungsvorrichtung reformierten Gases in die Brennstoffzelle; und
eine Rohrleitung zur Einleitung eines Sauerstoff enthaltenden Gases in die Brennstoffzelle. 45

Hierzu 10 Seite(n) Zeichnungen

50

55

60

65

- Leerseite -

FIG. 1A

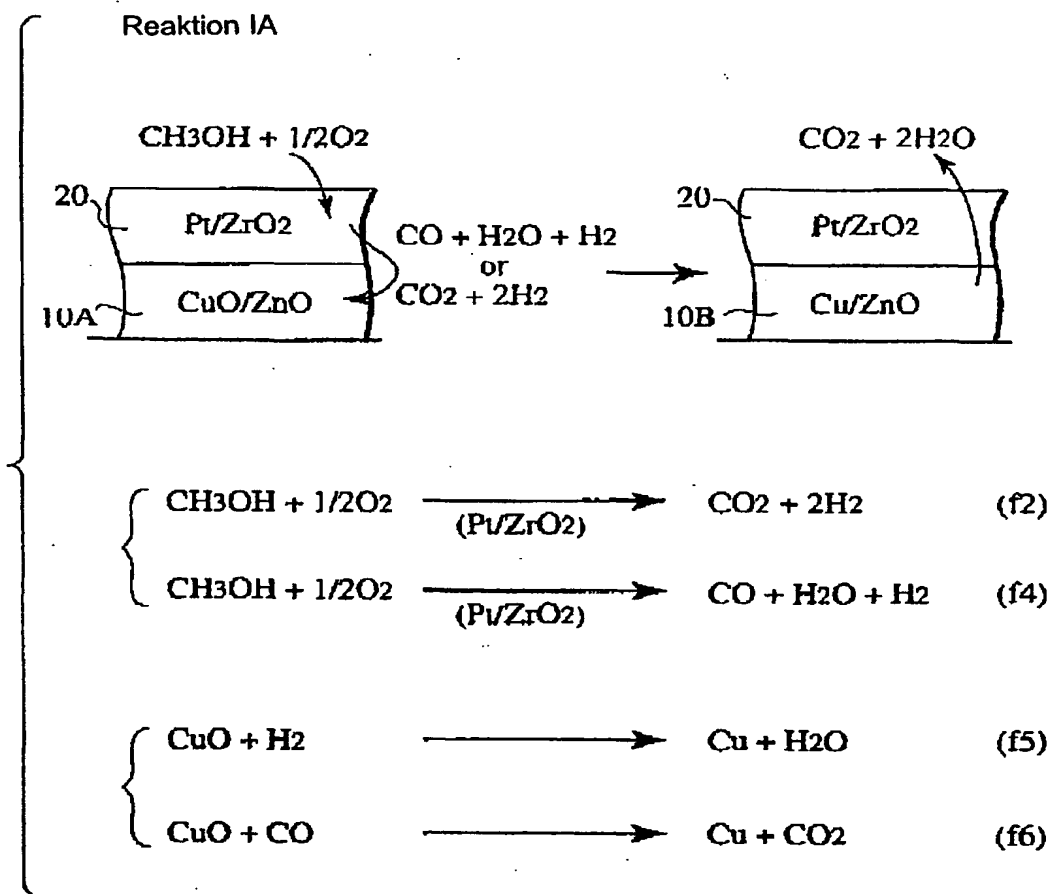


FIG.1B

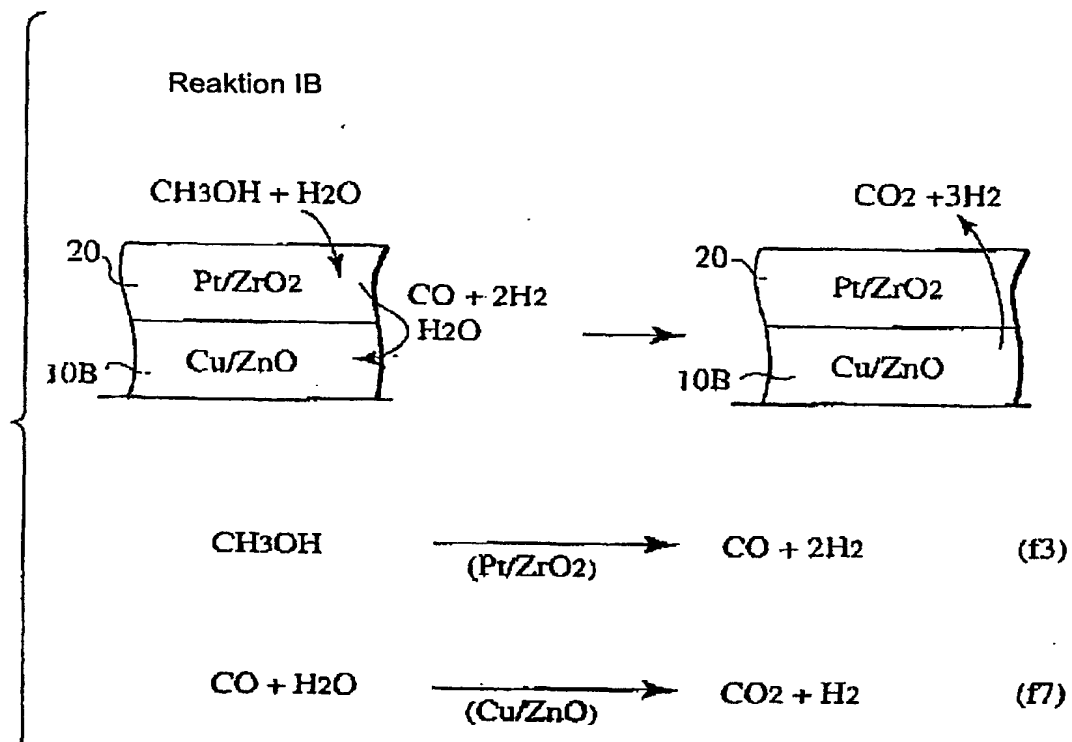


FIG.1C

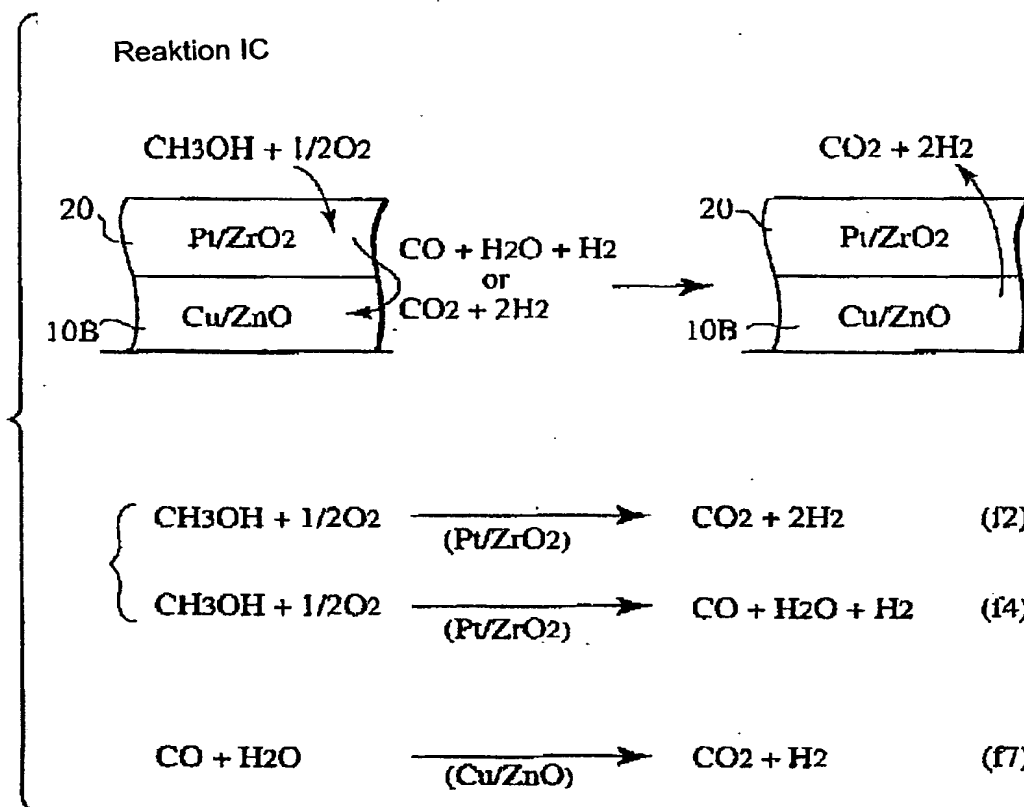


FIG. 2A

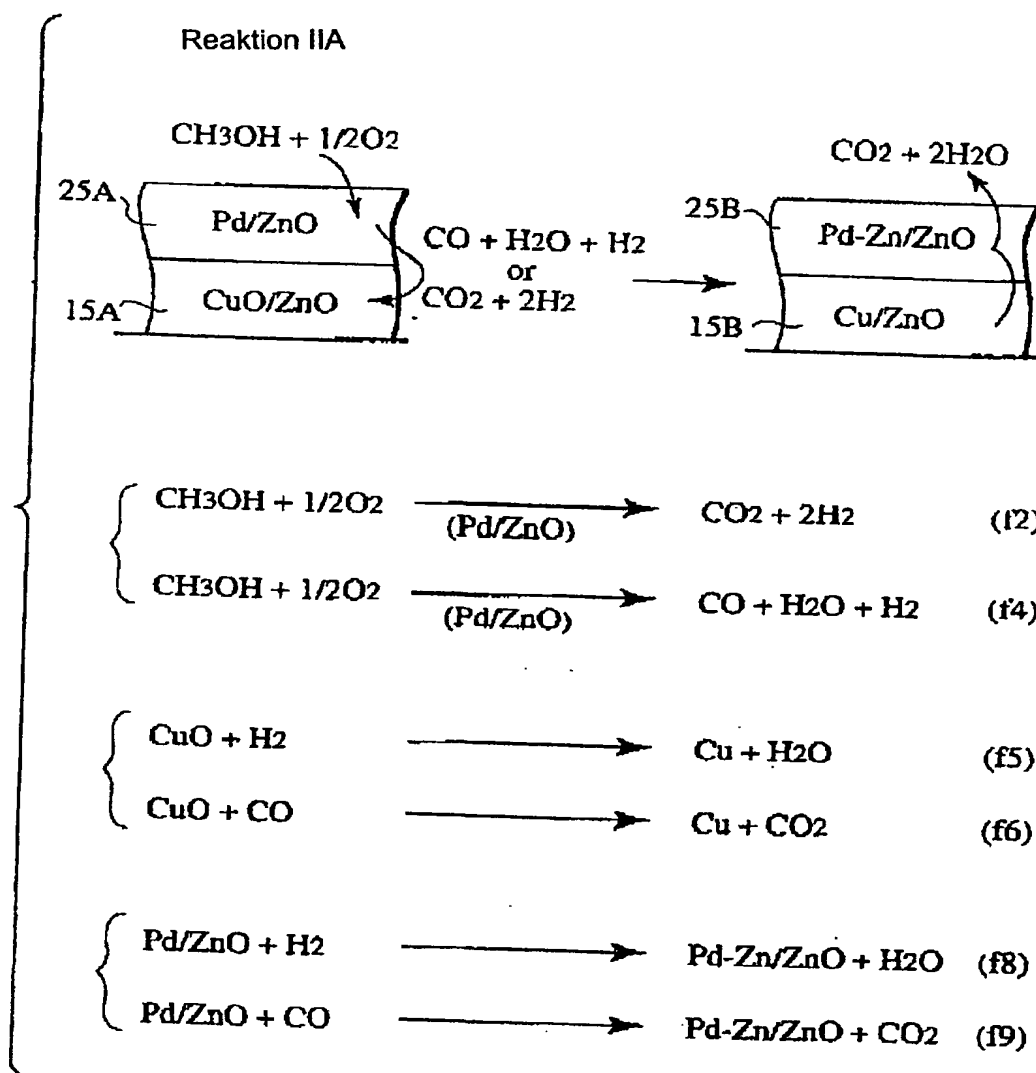


FIG.2B

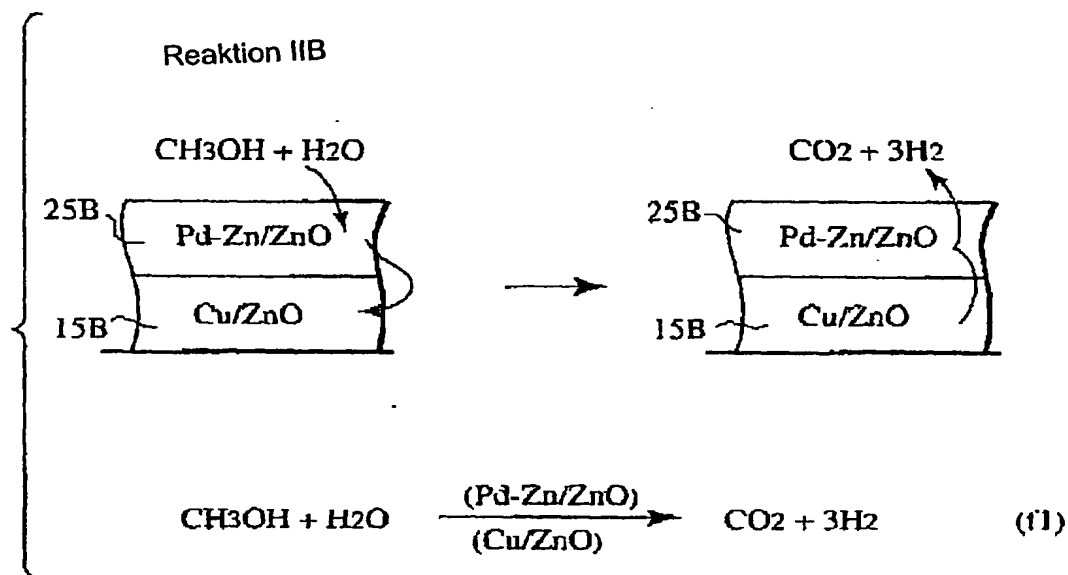


FIG.2C

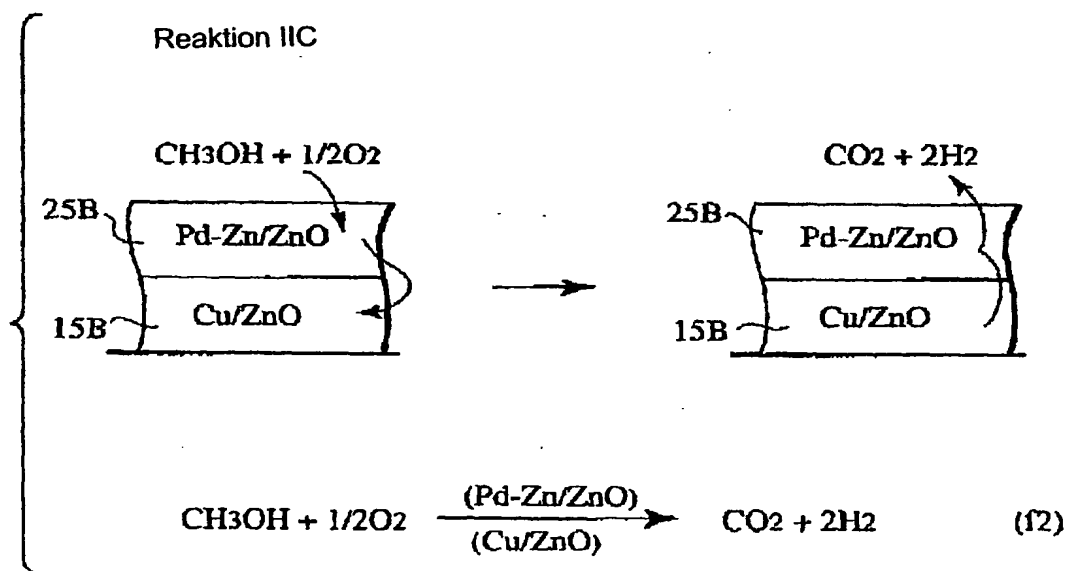


FIG.3A

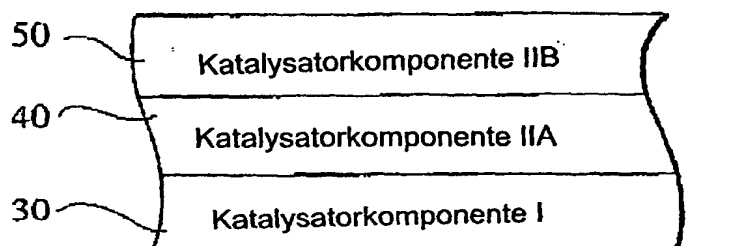


FIG.3B

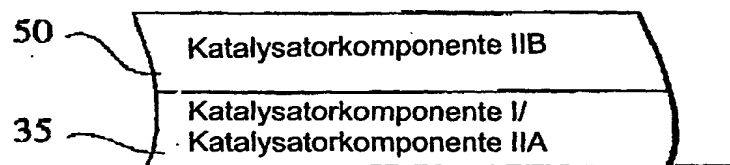


FIG.4A

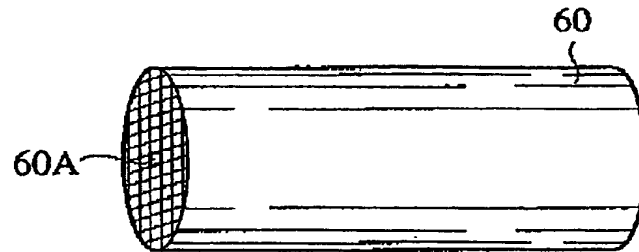


FIG.4B

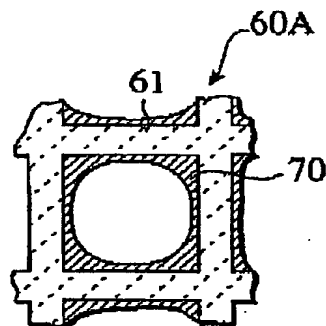


FIG.5

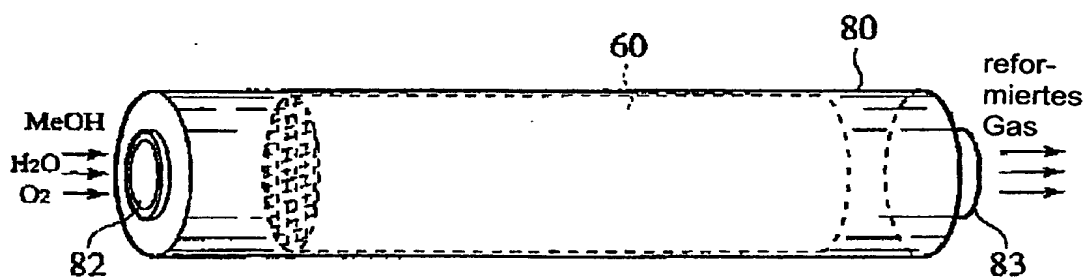


FIG.6

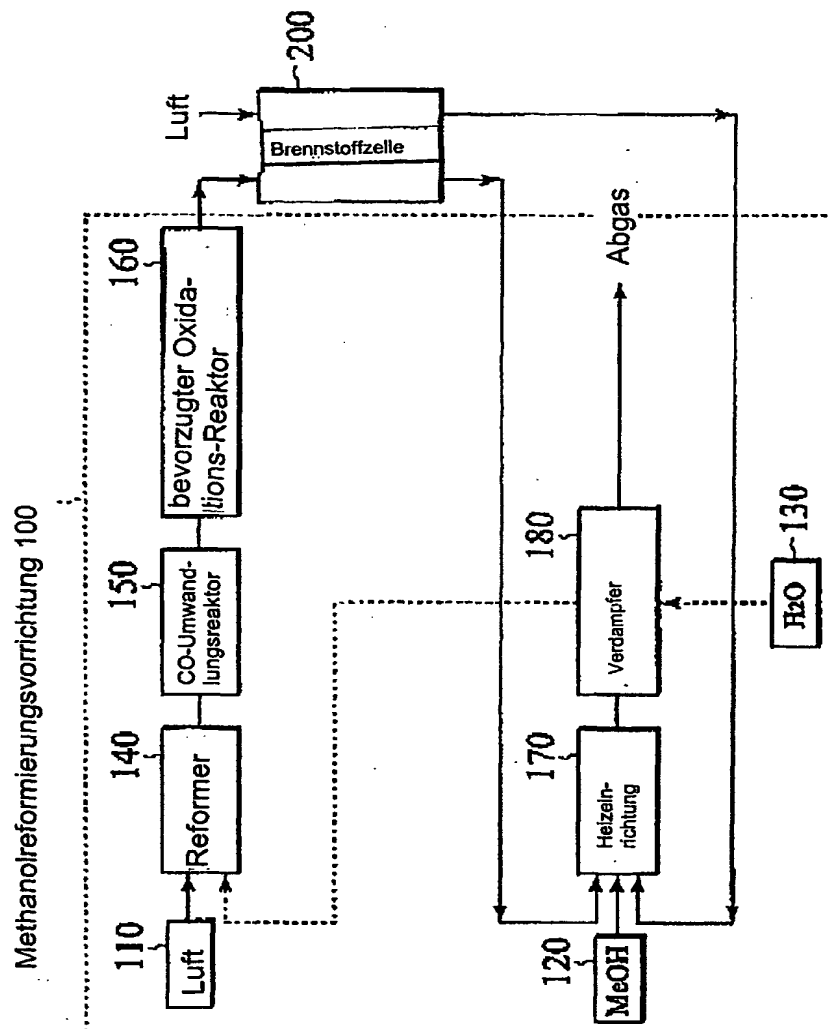


Fig. 7

Tabelle 1

Beispiel	Zusammensetzung des Katalysators			Reakti- onszeit (min)	CO-Kon- zentration (%)	Reformierungs- rate (%)
	1. Katalysator- schicht	2. Katalysator- schicht	3. Katalysator- schicht			
Beispiel 1	CuO-ZnO	Pd/ZnO		0,5 1 5	11 0,9 0,9	98 100 100
Beispiel 2	CuO-ZnO	Pd-Zn-CeO ₂ -ZrO ₂		0,5 1 5	1 0,9 0,9	98 100 100
Beispiel 3	CuO-ZnO	Pt/Al ₂ O ₃	Pd/ZnO	0,5 1 5	1,5 1,5 1,5	100 100 100
Beispiel 4	CuO-ZnO	Pt/Al ₂ O ₃	Pd-Zn-CeO ₂ -ZrO ₂	0,5 1 5	1,5 1,5 1,5	100 100 100
Beispiel 5	Pt/Al ₂ O ₃	CuO-ZnO	Pd/ZnO	0,5 1 5	1,3 1,3 1,3	100 100 100
Beispiel 6	Pt/Al ₂ O ₃	CuO-ZnO	Pd-Zn-CeO ₂ -ZrO ₂	0,5 1 5	1,3 1,3 1,3	100 100 100
1. Katalysator 2. Katalysator						
Beispiel 7	Pt-Al ₂ O ₃ +CuO-ZnO *1)	--		0,5 1 5	1,2 1,4 1,4	90 95 99
Vgl.- Besp. 1	Pt/Al ₂ O ₃ *2)	CuO-ZnO *3)		0,5 1 5	5,1 6,2 6,5	99 100 100
*1) Diese Katalysatorkomponenten sind in einer einzigen Schicht miteinander vermischt *2) Diese Komponente ist in dem oberen Strom angeordnet *3) Diese Komponente ist in dem unteren Strom angeordnet						

Fig. 8

Tabelle 2

Beispiel	Zusammensetzung des Katalysators		nach 50-stündiger Reaktion	
	1. Katalysator- schicht	2. Katalysator- schicht	CO-Konzentration (%)	Reformierungsrate (%)
Beispiel 1	CuO-ZnO	Pd/ZnO	1,2	98,5
Beispiel 2	CuO-ZnO	Pd-Zn-CeO ₂ -ZrO ₂	1,1	99,5
Vgl.- Besp. 2	CuO-ZnO	-	0,9	83,3